

10/522338  
PCT/JP03/0944

Rec PCT/PTO 25 JAN 2005  
25.07.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   7 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 2 0 6 1 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 2 0 6 1 2 ]

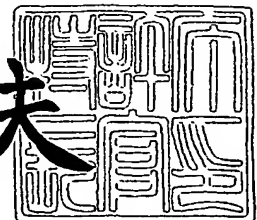
出   願   人            出 光 石 油 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   8 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 1 2 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP7802

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 13/615

【発明の名称】 高純度アダマンタン類の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

    【氏名】 間瀬 淳

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

    【氏名】 宮本 真二

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

    【氏名】 小島 明雄

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

    【氏名】 斎藤 昌男

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度アダマンタン類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離後、粗アダマンタン類を洗浄溶媒で洗浄する高純度アダマンタン類の製造方法。

【請求項 2】 洗浄溶媒が、沸点 150℃以下のアルコール、ケトン及びカルボン酸から選ばれる一種以上の溶媒である請求項 1 記載の高純度アダマンタン類の製造方法。

【請求項 3】 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、10～300質量%使用する請求項 1 又は 2 記載の高純度アダマンタン類の製造方法。

【請求項 4】 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、100～500質量%使用してスラリー化した後、ろ過する請求項 1 又は 2 記載の高純度アダマンタン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高純度アダマンタン類の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく精製し、高純度のアダマンタン類を収率よく製造する工業的に有利な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

アダマンタンは、シクロヘキサン環が 4 個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、このようなアダマンタン骨格を有するアダマンタン類は、特異な機能を示すことから、潤滑剤、あるいは農医薬原料や高機能性工業材料の原料等として有用であることが知られている。

このアダマンタン類を製造する方法として、一般に、炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素を異性化する方法が採用されている。

そして、この異性化反応に際しては、一般に、塩化アルミニウムが触媒として用いられている。

例えば、アダマンタンは、ジシクロペンタジエン (DCPD) を水添して得られるトリメチレンノルボルナン (TMN) を触媒により異性化させることによって得られ、そして該触媒として、工業的には塩化アルミニウムが使用される。

又、固体触媒として、陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル、コバルト等の活性金属を含浸法で担持したものが知られている (特公昭 52-2909 号公報)。

### 【0003】

塩化アルミニウムを触媒としてアダマンタン類を製造する場合、触媒を大量に使用する必要がある上、該触媒は反応中に重質分と錯形成するため、再使用することができない。

従って、この方法を用いた場合、大量の廃アルミニウムが生成することになり、この廃棄処理は、環境汚染の問題を引き起こす原因となる。

更に、塩化アルミニウムを用いた場合、生成したアダマンタン類が着色するため、再結晶及び活性炭等による脱色工程が必要となり、後処理工程が煩雑になることを免れないという問題がある。

一方、陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル、コバルト等の活性金属を含浸法で担持した触媒を用いるアダマンタンの製造方法においては、前記の塩化アルミニウム触媒を用いた場合の問題は解決できるものの、生成物の分離精製処理までを含む工業的なアダマンタンの製造方法は知られていない。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく精製し、高純度のアダマンタン類を収率よく製造する工業的に有利な製造方法を提供することを目的とするものである。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、洗浄操作によりアダマンタン類を精製することによって、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離後、粗アダマンタン類を洗浄溶媒で洗浄することを特徴とする高純度アダマンタン類の製造方法、

(2) 洗浄溶媒が、沸点150℃以下のアルコール、ケトン及びカルボン酸から選ばれる一種以上の化合物を使用する上記(1)記載の高純度アダマンタン類の製造方法、

(3) 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、10～300質量%使用する上記(1)又は(2)記載の高純度アダマンタン類の製造方法、

(4) 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、100～500質量%使用してスラリー化した後、ろ過する上記(1)又は(2)記載の高純度アダマンタン類の製造方法、

を提供するものである。

#### 【0006】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の高純度アダマンタン類の製造方法においては、製造原料として、トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離した粗アダマンタン類が用いられる。

尚、本発明におけるアダマンタン類としては、アダマンタン構造を有する炭化水素化合物であり、アダマンタンの他、メチル基やエチル基等の低級アルキル基を有するアダマンタンのアルキル置換体が挙げられる。

このアダマンタン類の合成原料としては、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を用いることができる。

この炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物としては、特に、炭素数が10～15の三環式飽和炭化水素が好ましく、例えば、トリメチレンノルボルナン[テトラヒドロジシクロペンタジエン]、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロ

フルオレン、パーヒドロフェナレン、1, 2-シクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン及びパーヒドロフェナントレン等が挙げられる。

更に、これら化合物のアルキル置換体、例えば、9-メチルパーヒドロアントラセン等も好適なものとして挙げられる。

#### 【0007】

該炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物は、ジシクロペンタジエンやアセナフテン等の原料化合物を、公知の水素添加用触媒、例えば、ラネーニッケルや白金等の存在下に水素添加することにより容易に得ることができる。

本発明の方法において用いる固体触媒としては、例えば、希土類金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の金属イオンで交換されたゼオライトや、これに白金やレニウムなどを担持させた触媒、又はA型ゼオライト、L型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト及びZSM-5等の各種ゼオライト、シリカアルミナ、アルミナ及びヘテロポリ酸等の金属酸化物に、周期律表第8族～第10族に属する金属、具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金等の中から選ばれる少なくとも一種の金属を担持させた触媒等が挙げられる。

#### 【0008】

本発明において、前記固体触媒の存在下に、前述の炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化するに際して、単環式飽和炭化水素化合物、芳香族化合物、水及び／又はアルコール類を併存させて反応を行うことができる。

ここで、併存させる単環式飽和炭化水素化合物としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

特に、シクロヘキサン若しくはエチルシクロヘキサン又はこれらの混合物が好適である。

又、芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素；フェノール、ベンズアルデヒド、安息香酸、ベンジルアルコール及びアニソール等の含酸素芳香族化合物；アニリン及びニトロベンゼン等の含窒素芳香族化合物；クロルベンゼン及びブロモベンゼン

ン等の含ハロゲン芳香族化合物等が挙げられる。

これら芳香族化合物の中でも、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素化合物がより好ましく、更にベンゼンが、特に、好ましい。

一方、アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール及びベンジルアルコール等の一価アルコールや、エチレングリコール及びグリセリン等の多価アルコール等が挙げられる。

#### 【0009】

これらの併存させる化合物の添加量は、特に制限はなく、各種状況に応じて適宜選定することができる。

固体触媒を用いて、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化する際の反応条件については、反応温度は、通常150～500℃、好ましくは200～400℃であり、反応圧力は常圧もしくは加圧下に行えばよい。

又、この場合の反応形式は、流過式反応器を用いてもよいし、回分式反応器を用いてもよい。

そして、回分式で行う場合、反応時間は1～50時間程度である。

又、この反応は水素共存下に行うのがアダマンタン類の収率向上の点から好ましい。

#### 【0010】

本発明においては、上記のようにして異性化反応を行って得られた反応生成液を、晶析原料として用い、晶析操作により、粗アダマンタン類を分離する。

本発明においては、前記晶析原料中のアダマンタン類の濃度は10～40質量%程度が好ましく、又、温度は、アダマンタン類が全て溶解する温度以上であればよく、特に制限はない。

アダマンタン類の濃度が10質量%未満の反応生成液を晶析原料とする場合には、予め蒸留等により濃縮を行うのがよい。

これは、アダマンタン類の濃度が低すぎると、晶析工程でアダマンタン類の回収効率が低くなるためである。

一方、アダマンタン類の濃度が高すぎると、晶析した際のスラリー粘度が上が



り、操作が困難となる。

本発明においては、晶析操作として、冷却晶析、蒸発晶析のいずれも採用することができ、又、その両方を組み合わせてもよい。

この晶析操作は、連続式及び回分式のいずれでも行うことができる。

#### 【0011】

冷却晶析を連続式で行う場合、その操作温度は、通常 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

この温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 未満では、冷却にエネルギーを多量に消費する、 $50^{\circ}\text{C}$ を超えるとアダマンタン類の溶解度が大きく、回収効率が低下する原因となる。

回分式で行う場合も、同様の理由から、最終温度が $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ になるように調節するのがよい。

析出したアダマンタン類を含む晶析液は、ろ布や焼結金属等を用いた一般的な方法、例えば、真空ろ過や遠心分離等により固液分離処理する。

尚、1回の晶析操作で、目的の純度以上のアダマンタン類が得られない場合には、得られた結晶を、一般的な有機溶剤に溶解させ、再結晶を行うことができる。

該有機溶剤に溶解させる際、アダマンタン類の溶解性の低い溶剤は好ましくない。

そのような晶析溶剤、即ち、不適当な有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類及びカルボン酸類を挙げることができる。

#### 【0012】

本発明の固液分離後の洗浄工程においては、未反応原料のTMN及び副生成物等を含んだ液体を分離して得られた湿ケーキ（粗アダマンタン類）を洗浄する。

ここで、副生成物とは炭素数10以上の炭化水素を意味している。

湿ケーキ中には、それぞれ液体である未反応原料のTMN及び副生成物等が含まれるので、含液率として工業的には $5\sim 50$ 質量%になるまで固液分離工程において脱液を行なう。

含液率が高いと湿ケーキの洗浄効率が悪くなり、低いと脱液するのに時間とエネルギーを多量に消費することになる。

洗浄工程における操作としては、脱液された湿ケーキに溶媒を透過させる置換洗浄又は溶媒で湿ケーキをスラリー化して、ろ過する方法等が挙げられる。

洗浄溶媒としては、沸点150℃以下のアルコール、ケトン及びカルボン酸から選ばれる一種以上の極性溶媒を使用することができる。

例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、酢酸及び四塩化炭素等が挙げられる。

洗浄温度としては、-20～50℃、好ましくは0～30℃である。

置換洗浄を行なう場合、湿ケーキに対して洗浄溶媒を10～300質量%、好ましくは20～100質量%使用する。

使用する洗浄溶媒量が多くなると、アダマンタン類が洗浄溶媒中に溶解するため、アダマンタンの回収効率が悪くなる。

使用する洗浄溶媒量が少ないと、洗浄効率が悪く、アダマンタン類の純度が低下する。

洗浄溶媒でスラリー化する場合、洗浄溶媒は湿ケーキに対して100～500質量%、好ましくは150～400質量%である。

洗浄溶媒量が多いとアダマンタン類が洗浄溶媒中に溶解するため、回収効率が悪くなる。

本発明の洗浄操作により、湿ケーキ中の未反応原料であるTMN及び副生成物の大部分を除去することができる。

洗浄操作で得られたアダマンタン類の結晶は、付着している洗浄溶媒を蒸発させ、乾燥する等の操作により、高純度のアダマンタン類の結晶を得ることができる。

### 【0013】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### (1) 触媒の調製工程

純水 2000 g に、ナトリウムイオン交換された Y 型ゼオライト（以下、Na Y と称する。）235 g を攪拌懸濁し、これに希薄な硝酸水溶液を添加して、懸濁スラリーの pH を 5.5 とした。

次いで、硝酸ランタン六水和物 246 g を温水 500 g に溶解した溶液を、上記懸濁スラリーに徐々に混合した。

その後、90℃に加温して30分間攪拌した後、ろ過洗浄し、次いで、洗浄ケーキを110℃で1晩乾燥し、更に600℃で3時間焼成した。

この焼成粉末を、再度、純水 2000 g に攪拌・懸濁したスラリーに、硫酸アンモニウム 228 g を添加し、95℃で30分間攪拌した後、ろ過洗浄した。

この洗浄ケーキを、再度水 2000 g に懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して2回行った。

その後、110℃で1晩乾燥処理した後、これを管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。

次いで、得られた粉末を純水 2000 g に懸濁し、25質量%硫酸 32 g をゆっくり添加した後、95℃で30分間加熱した。

その後、ろ過洗浄を行った後、これを再度純水 2000 g に懸濁し、1.71質量%の塩化テトラアンミン白金水溶液 180 g を添加して、60℃にて30分間攪拌を行った。

これをろ過洗浄した後、110℃で1晩乾燥処理することにより、白金 0.87質量%をイオン交換により担持した La 含有 Y 型ゼオライトを得た。

#### 【0014】

#### (2) 反応工程

上記(1)で得た触媒 20 g を、ステンレス鋼製反応管に充填し、空気気流下、300℃で3時間焼成した。

窒素置換した後、常圧、水素気流下、300℃で2時間水素還元した。

その後、トリメチレンノルボルナン (TMN) 液及び水素の供給を開始し、300℃、5 MPa、WHSV 2.4 h<sup>-1</sup>、水素/TMNモル比2の条件で連続的に異性化反応を行った。

反応生成液は、塔底温度 180℃、15段の常圧蒸留により、アダマンタン濃

度が30質量%になるまで濃縮した。

### 【0015】

#### (3) 精製工程

上記(2)で得られた濃縮液を晶析原料とし、その300gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。

攪拌を継続しながら、10℃まで冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。次に、このスラリーを70 $\mu$ mガラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た。

この粗アダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の純度は80質量%で、不純物は、未反応のトリメチレンノルボルナン(TMN)が15質量%、副生成物が5質量%であった。

70 $\mu$ mフィルター上の粗アダマンタン結晶75gに、イソプロピルアルコール75gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

得られたアダマンタン結晶を風乾し、イソプロピルアルコールを蒸発させ、アダマンタン結晶59gを得た。

このアダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の純度は98質量%で、不純物は、未反応のTMNが1質量%、副生成物が1質量%であった。

### 【0016】

#### 比較例1

実施例1と同様に反応、濃縮及び晶析を行ないアダマンタンが析出したスラリーを得、このスラリーを70 $\mu$ mガラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た。

この粗アダマンタン結晶をイソプロピルアルコールで洗浄せずに風乾し、アダマンタン結晶70gを得た。

この結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の純度は87質量%で、不純物は、未反応のTMNが9質量%、副生成物が4質量%であった。

### 【0017】

**【発明の効果】**

本発明の方法によれば、トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく、洗浄処理により精製し、高純度のアダマンタン類を、収率よく工業的に有利に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく精製し、高純度のアダマンタン類を収率よく製造する工業的に有利な製造方法を提供すること。

【解決手段】 トリメチレンノルボルナンを異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離後、粗アダマンタン類を洗浄溶媒で洗浄することを特徴とする高純度アダマンタン類の製造する方法である。

【選択図】 なし

特願 2002-220612

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

1995年 5月 1日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社

2. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横綱一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社